

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-94255

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)4月12日

G 01 N 27/12
// G 01 N 27/06B-6843-2G
A-6843-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 油中ガスセンサ

⑮ 特 願 昭62-251311

⑯ 出 願 昭62(1987)10月5日

⑰ 発 明 者 向 井 貞 喜 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社
内⑱ 発 明 者 神 庭 勝 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社
内

⑲ 出 願 人 日新電機株式会社 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

⑳ 代 理 人 弁理士 中沢 謹之助

明 細 書

1. 発明の名称

油中ガスセンサ

2. 特許請求の範囲

絶縁性の基板の表面に、金属酸化物の薄膜を設け、その表面に互いに向かい合う一対の電極を形成することによってセンサ本体を構成し、前記センサ本体の表面を、ポリイミド樹脂からなる薄膜により被覆し、更に前記センサ本体をガス透過性フィルムで覆ってなる油中ガスセンサ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は油中に溶存している水素ガスの検知に好適な油中ガスセンサに関する。

(従来の技術)

周知のように変圧器、コンデンサ、リアクトルその他の油入電気機器においては、局部的にコロナ放電が発生するような異常或いは局部加熱により、絶縁油が分解されて水素ガスが発生することが知られている。したがって水素ガスを検出する

ことによって、電気機器の異常を、事故が発生する以前に検知することができるようになる。

従来ではこのような水素ガスの検出に、電気機器より絶縁油を採取し、これより溶存ガスを抽出し、これをガスクロマトグラフにより分析するようにしている。しかしこのような手段によると、電気機器の設置現場では分析できないし、またオンライン分析ができないなどの不便がある。

これを解決するために、絶縁性の基板の表面に水素ガスに反応して抵抗値が変化する金属酸化物の薄膜を設け、その表面に一対の電極を形成してセンサ本体を構成し、その表面をポリイミド樹脂からなる薄膜により被覆して油中ガスセンサとし、これを油中に浸漬して使用するようにしたものが本発明者によって別途提案された。

これによればポリイミド樹脂が水素ガスを選択透過する特性を具備しているところから、これによって油中の水素ガスがこのポリイミド樹脂からなる薄膜を選択透過し、金属酸化物に反応して所要の水素ガスに反応するようになる。

しかしポリイミド樹脂からなる膜を被覆した場合、その膜が極めて薄いために、これを油中に浸漬したとき油がこの膜を透過してくることがあり、そのため透過してきた油と金属酸化物とが反応してしまうことがある。金属酸化物は表面が油に触れると、水素ガスに対するセンサ機能が消失してしまうので、油との反応を確実に防止することが肝要である。

(発明が解決しようとする問題点)

この発明は油中に携帯している水素ガスの測定に際して、金属酸化物とこれをポリイミド膜で被覆したセンサ本体を使用する場合でも、ポリイミド膜を透過してくる油によって金属酸化物が反応しないようにし、もって油中の水素ガスを正確に測定できるようにすることを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

この発明は金属酸化物とその表面に互いに向かい合う一対の電極を形成することによってセンサ本体を構成し、前記センサ本体の表面を、ポリイミド樹脂からなる薄膜により被覆し、更に前記セ

ンサ本体をガス透過性フィルムで覆ってなることを特徴とする。

(実施例)

この発明の実施例を図によって説明すると、1はたとえばポリエチレンテレフタレートのような樹脂からなるフィルム状の基板(第2図、第3図参照。以下同じ。)、或いは Al_2O_3 、 SiO_2 などの無機絶縁材料からなる基板、2は基板1の表面に設けられた金属酸化物からなる薄膜である。これはたとえば SnO_2 、 TiO_2 、 WO_3 、 InO_3 その他の単体またはこれらのうちの2種以上の複合体が使用できる。

この種の金属酸化物類は、水素ガスによってその表面抵抗が変化するものとして知られている。なおこれらの金属酸化物の薄膜は、IVD法、IBS法、真空蒸着法、プラズマCVD法などによって適当に設けられる。

薄膜2の表面には互いに向かい合う一対の電極3が形成される。これは図のように棒型とするのが好ましい。電極3はたとえばAu、Pdなどによ

- 3 -

- 4 -

て形成される。このようにしてセンサ本体4が構成されるが、更にこのセンサ本体4はポリイミド樹脂からなる薄膜5で被覆される。なお電極3にはリードが接続され外部に導出される。

センサ本体4はガス透過性フィルムたとえば、フッ素系樹脂からなるフィルムで覆うようにする。フッ素系樹脂は油を透過することがなく、また水素ガスその他のガスに対する透過係数が、ポリイミド樹脂よりも大きい。

したがってフッ素系樹脂のフィルムで覆っておくと、このフィルムによって油は確実に遮断されるとともに、このフィルムを透過してきたガスのうち、水素ガスはポリイミドからなる薄膜により選択透過し、金属酸化物は確実に水素ガスに反応するようになる。

これを第1図によって説明すると、6はたとえば変圧器のタンクで、その側壁の一部に窓7を開け、ここを蓋8で閉塞自在としておく。蓋8には支柱9を介してセンサ本体4を、タンク6の内部に入り込むように取り付けしておく。窓7の周縁の

フランジ10を利用して、センサ本体4を覆うようにフッ素系樹脂からなる筒状のフィルム11を取り付ける。

具体的にはフィルム11を、筒状に丸めた金網12の内面に支持することによって保護するとともに、この金網12の基端をフランジ10の先端に溶接などによって固定する。金網12の先端は保護板13の内面に溶接などによって固定する。

フィルム11はパッキン14、押入部材15を介して、フランジ10、保護板13にビス16によって固定される。なお17はOリング、18はセンサ本体4からのリードに接続されるケーブル、19は防雨用のカバーである。

以上の構成によれば、タンク6内の油はフィルム11によって確実に遮断され、センサ本体4の周囲にまでは到達しない。しかし水素ガスその他のガスに対しては、このフィルム11は透過係数が大きいので、これらのガスは確実に透過してくる。

一方水素ガスに対してはポリイミド膜5は透過

- 5 -

- 6 -

傾度が他のガスよりも大きいので、前記のようにフィルム11を透過してきたガスのうち、水素ガスがポリイミド膜5を選択透過して金属酸化物からなる薄膜2に接触して反応する。これによってその薄膜2の表面抵抗が、水素ガスの濃度に応じて変化する。したがってこの表面抵抗を電極3間の抵抗として検知することによって、水素ガスの濃度を知ることができるようになる。

なおフィルム11のためのフッ素系樹脂としては、4フッ化エチレン-パーフロアルキルビニル共重合物、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合物、4フッ化エチレン-エチレン共重合物、4フッ化エチレンなどが使用できる。

次にこの発明の実験例について説明する。厚さ15 μ m、50mm平方のポリエチレンテレフタレートフィルムからなる基板1の表面に、IVD法により厚さ1.0 μ mに金属酸化物であるSnO₂の薄膜2を設け、この薄膜2の表面にAuによって櫛状の電極3を形成して、センサ本体4を構成し、これにプラズマ重合法によりポリイミド膜5を約1.0 μ mの厚

さに形成した。これを第1図に示すように変圧器内で、4フッ化エチレン-パーフロアルキルビニル共重合物からなるフィルム11により覆うように設定した。

第4図は第1図のように水素ガスが溶存している変圧器の油中に浸漬して、そのときの水素ガス濃度に対する抵抗変化率（水素ガスと反応した後の抵抗値/反応前の初期の抵抗値）をグラフにした特性曲線である。これによれば水素ガス濃度に対して抵抗変化率は、ほぼ直線的に変化していることが判明する。

第5図は同じ油内の水素ガス濃度を、ガスクロマトグラフによって測定したときの測定値Aと、この発明によるガスセンサによって測定したときの測定値（油中濃度換算値）Bとの相関関係を示す特性曲線である。これによると水素ガス濃度が50ppm以上のとき、両測定値A、Bは互いにほぼ同じ値を呈するようになる。

以上の結果、この発明によるガスセンサによって水素ガス濃度を計測するとき、その濃度に対応

- 7 -

- 8 -

して感度よく抵抗が変化するとともに、これによる測定値は、ガスクロマトグラフによる測定値とほぼ一致する正確な値となることが理解される。

（発明の効果）

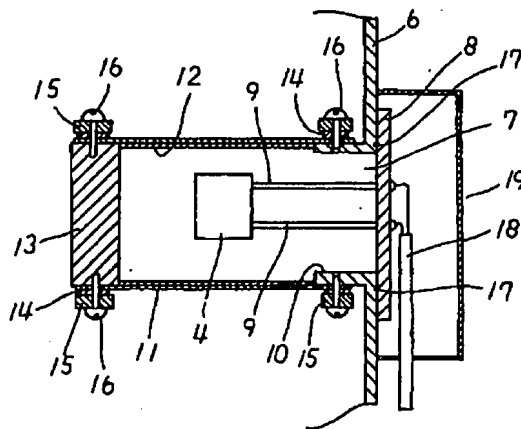
以上詳述したようにこの発明によれば、油中に溶存する水素ガス濃度の測定を、その測定対象の油の中に単に浸漬するだけの簡単な操作で可能となるし、しかも油の透過を確実に回避し、水素ガスに正確に反応させることができるようになるという効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例を示す断面図、第2図はセンサ本体の断面図、第3図は同正面図、第4図は抵抗変化率を示す特性曲線図、第5図は測定値の相関関係を示す特性曲線図である。

1…基板、2…薄膜、3…電極、4…センサ本体、5…薄膜、11…フィルム、

第1図

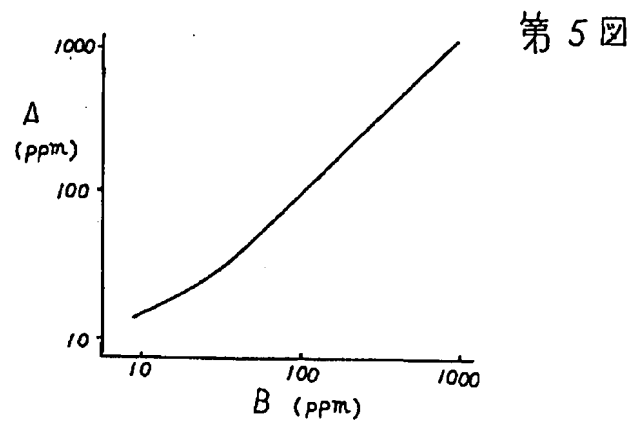
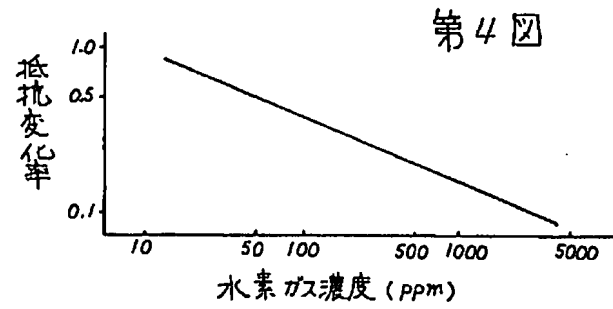
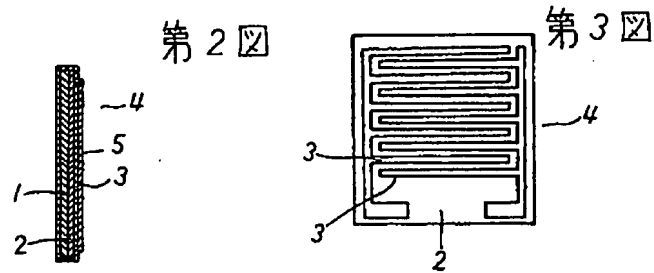


特許出願人 日新電機株式会社

代理人 中沢 龍之助

- 8 -

—347—



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-094255

(43)Date of publication of application : 12.04.1989

(51)Int.Cl.

G01N 27/12
// G01N 27/06

(21)Application number : 62-251311

(71)Applicant : NISSIN ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.1987

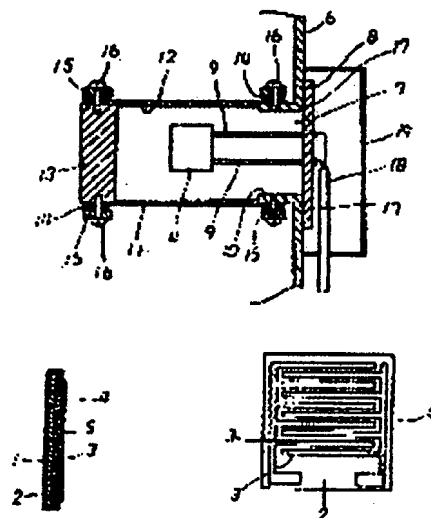
(72)Inventor : MUKAI SADAYOSHI
KANBA MASARU

(54) GAS-IN-OIL SENSOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To accurately measure the hydrogen gas in oil, by coating the surface of a sensor main body with a membrane composed of a polyimide resin and further covering the sensor main body with a gas permeable film.

CONSTITUTION: The surface of a sensor main body 4 is coated with a membrane 5 composed of a polyimide resin and further covered with a gas permeable film 11. The oil in a tank 6 is certainly blocked by the film 11 and does not reach the circumference of the sensor main body 4. Since the transmission coefficient of the film is large to hydrogen gas, said gas certainly transmits through the film 11. Since the transmission coefficient of the polyimide membrane 5 is large to the hydrogen gas as compared with other gas, the hydrogen gas in the gas transmitting through the film 11 selectively transmits through the polyimide membrane 5 to be brought into contact with the membrane 2 composed of metal oxide to be reacted therewith. By this mechanism, the surface resistance of the membrane 2 changes corresponding to the concn. of hydrogen gas. Therefore, by detecting said surface resistance as the resistance between the electrodes 3, the concn. of the hydrogen gas can be measured.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]